第28卷 第1期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.1
2016年1月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jan. 2016

海南电网刀闸铝合金部件腐蚀失效分析

杨大宁[1] 董凯辉[2] 符传福[1] 单大勇[2] 张奇伟[1] 张 帆[2] 宋影伟[2] 韩恩厚[2]

1. 海南电力技术研究院 海口 570203;
2. 中国科学院金属研究所 核用材料与安全评价重点实验室 沈阳 110016

摘要: 采用金相、SEM、EDS和XRD等方法分析了海南电网刀闸铝合金部件的腐蚀失效原因。结果表明,刀闸杆所采用的挤压态LY12铝合金材料,其基相中含有使得该合金具有较高晶间腐蚀倾向的$CuAl_2$强化相,且基体材料中存在有可以显著降低合金力学性能的光亮晶粒组织,在晶间腐蚀与应力的协同作用下,产生了较为严重的剥蚀现象;在海岛环境中Cl及工业污染中S的影响下,刀闸底座表面的镀锡层优先脱落,基体外露,但Al及铝合金基体表面自然形成的钝化膜会继续起到腐蚀防护的作用。在海南地区,Al-Cu合金完全不适用,而Al-Si合金可以安全使用。

关键词: 户外隔离刀闸 LY12铝合金 海岛环境 腐蚀失效

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)01-0082-06

Corrosion Failure Analysis on Al-Alloy Parts of Knife Switches in Hainan Power Grid

YANG Daning[1], DONG Kaihui[2], FU Chuanfu[1], SHAN Dayong[2], ZHANG Qiwei[1], ZHANG Fan[2], SONG Yingwei[2], HAN En-Hou[2]

1. Hainan Electric Power Design and Research Institute, Haikou 570203, China;
2. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

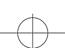
Abstract: Corrosion failure process of Al-alloy parts of knife switches in Hainan power grid was investigated by means of metalloscope and scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the material of breaker action bar is as-extruded LY12 Al-alloy, the matrix phase of which contains precipitates of $CuAl_2$ thereby, with a higher tendency to intergranular corrosion. Certain light grains are observed in the matrix, which may result in dramatic decrease of mechanical properties. Severe exfoliation corrosion is developed due to the synergistic of intergranular corrosion and stress, while the plated tin layer peeled off preferentially by the attack of corrosive substances containing Cl and S from the island environment and industrial pollution, thereby the substrate exposures. Meanwhile, Al and its alloys may still be protected by the oxide scale formed spontaneously on their surface. In general Al-Cu alloys cannot be applied at all, but Al-Si alloys can be used safely in Hainan island.

Key words: isolated switch, LY12 aluminum alloy, island environment, corrosion failure

1 前言

随着国民经济的高速发展,社会对电力需求的增大,电力用金属材料在发、配、供电中发挥着越来越重要的作用,其中,Cu,Fe,Al和Zn等作为电力行业中主要的输变电设施材料,已经在城乡区域内被

定稿日期: 2015-04-03
作者简介: 杨大宁,男,1964年生,高级工程师
通讯作者: 董凯辉,E-mail: khdong@imr.ac.cn,研究方向为表面处理
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.051



广泛使用[1]。

刀闸是电力系统中使用量很大的高压开关设备。其中，户外刀闸完全暴露在大气环境中工作，运行条件比较恶劣，因此是受环境和气候条件影响最直接也最严重的电器设备。近期，由刀闸部件腐蚀所引起的停电事故不断发生，严重威胁着电力系统的运行安全[2]。铝合金是刀闸系统中使用很广泛的一类材料，它的耐蚀性能可以满足一般的使用要求，但在沿海和大气污染严重地区也同样会面临着腐蚀的问题。

海南具有典型的海洋性气候，空气潮湿，含盐量大[3]。空气中的O_2、SO_2及Cl^-会造成金属的化学和电化学腐蚀，导致金属本身性质的改变，从而引起运行设备的故障。因此，长年工作在该地区的输变电设备，存在较严重的安全隐患[4,5]。2014年5月，金属研究所和海南电力研究院联合对海南电网进行了全网范围的腐蚀调查，本文选取有代表性的铝合金户外隔离刀闸进行失效分析。

2 实验方法

选取的失效样品为琼州官塘变电站GW23B-126D型号铝合金户外隔离刀闸，其服役期为2003年5月至2014年3月。选取其中铝合金刀闸杆及刀闸底座作为主要的研究对象，具体成分如表1所示。

根据元素分析结果，按照GB/T 3190-1996、GB/T1173-1995、GB/T 15115-1994等标准，最终确定刀闸杆的基体材料为含铜量较高的LY12型铝合金，而刀闸底座的基体材料为Al-Si系的ZL102型铝合金。

选取实验样品的尺寸为10 mm×10 mm×10 mm，经过砂纸依次打磨至5000 #后抛光，研磨膏粒度选取W=1，抛光后的样品经过水洗，酒精清洗后吹干进行腐刻，根据GBT3246.1-2000标准腐刻液选取混合酸 (HNO_3 5 mL，HCl 3 mL，HF 2 mL，H_2O 190 mL)。

样品表面的宏观腐蚀形貌观察采用SXJ40 HS型光学相机，微观腐蚀形貌采用JM型体视显微镜、OBSERVER.Z1M型蔡司显微镜以及XL30FEG型扫描电子显微镜 (SEM)。表面腐蚀产物膜层的成分采用扫描电子显微镜所配置的EDS电子探针分析系统。膜层的相组成采用Philip PW1700型X射线衍射仪 (XRD) 确定，加速电压50 V，电流100 mA，扫描速度8°/min，步进0.05°，扫描范围10°~85°。

3 结果与讨论

3.1 宏观腐蚀形貌及金相分析

从失效样品的宏观形貌中可以发现，刀闸铝合金杆发生了典型的剥落腐蚀，腐蚀处呈片状和丝状发散剥落，层间存在白色腐蚀产物。刀闸铝合金底座表面呈均匀腐蚀形态，腐蚀斑点较浅，且部分区域表面仍保留有未腐蚀部分，腐蚀产物为白色粉状。

为了了解刀闸不同位置基体材料的显微组织结构，对样品进行了金相分析。由于刀闸杆基体LY12合金系挤压加工，纵向和横向性能存在差异[4]，所以对刀闸杆材料的金相观察选取纵、横两个方向形貌，结果分别为图1a和b。纵向方向上，中心部位组织α(Al) 基体上析出大量的析出相。析出相明显破碎，并沿着挤压方向成行排列，根据Al-Cu-Mg系三元平衡图可知：高强度硬铝LY12合金由于Mg含量较高，Cu∶Mg大于2.6，处于α(Al)+$CuAl_2$+S相区的右侧，其主要强化相是S($CuMgAl_2$)，其次是$CuAl_2$[6]。基体上析出的化合物很可能为S($CuMgAl_2$) 及$CuAl_2$等强化相质点。相应资料[7]也指出经混合酸腐刻后铜红色相为$CuAl_2$，呈暗褐色相为S($CuMgAl_2$)。值得注意的是，图1a中出现较为典型的铝合金缺陷光亮晶粒，这种异常大的晶粒主要产生在铝锭的铸造阶段，它的形成和长大是在浇注的金属液流不停地通过，液相的成分不断地受到新的液流补充和冲淡的条件下进行的，致使凝固后晶粒的“合金”组元要相对低于正常晶粒，正是由于光亮晶粒中合金元素贫乏，从而剧烈的降低合金的硬度，抗拉强度和屈服强度[8]。应力性能的改变协同晶间腐蚀的作用进一步促进了后期剥蚀行为的发生。图1b为铝合金刀闸杆横向组织，从图中可以看出析出相分布比纵向均匀，方向性不明显。图中黑色部分由于α(Al)+$CuAl_2$+S三元共晶尺寸较大，挤压状态下以沉淀相形式存在，部分沉淀相脱落，有些则在腐刻液中作为活泼相优先溶解。

刀闸底座材料铸造态ZL102合金的金相腐刻形貌如图2所示。从中可以看出该合金的组织特性为α(Al)+Si二元共晶呈粒状分布，枝结成网状结构，α(Al) 基体与共晶硅边缘处均匀析出一定量针状化

表1 基体材料的化学元素分析

Table 1 Chemical compositions analysis of matrix materials

Material	Si	Fe	Cu	Zn	Pb	Mg	Mn	Cr	Ti	Al
Switch stick	0.4	0.4	5.00	0.01	---	1.0	0.8	0.02	---	Bal.
Switch base	11.5	0.4	0.02	0.01	---	0.3	---	---	0.2	Bal.

合物质点。虽然合金中Si含量达到12%左右，并没有出现板条状或粗大针状的初晶硅，说明该合金已经过变质处理，细化了初晶硅的尺寸，明显改善了合金的力学性能。

SEM下各部件金相腐刻形貌如图3所示，其中图3a中A、B区域分别对应图3a中铜红色、暗褐色区域，图3b中A、B区域分别对应图2b中粒状、针状物质。根据表2中各位置的物相分析结果，可以确认刀闸杆基体材料腐刻后的金相组织由$CuAl_2$及$S(CuMgAl_2)$相组成，其中，C区域中Al，Cu，Si，Fe和Mn的存在证明析出相中可能含有一定量的$(FeMnSi)Al_6$相。而图3b中的B区域含有Al，Si和Fe说明该白色针状的物相为$\beta(FeSiAl_5)$相。

3.2 腐蚀产物微观形貌及成分分析

选取刀闸杆腐蚀位置，在体视显微镜下，刀闸杆剥蚀处白色腐蚀产物清晰可见 (图4a)，基体已经碎裂，裂纹明显；SEM观察，铝合金刀闸杆 (图4b，c) 表面腐蚀产物碎裂成很小的矩形片状，其中夹杂有大

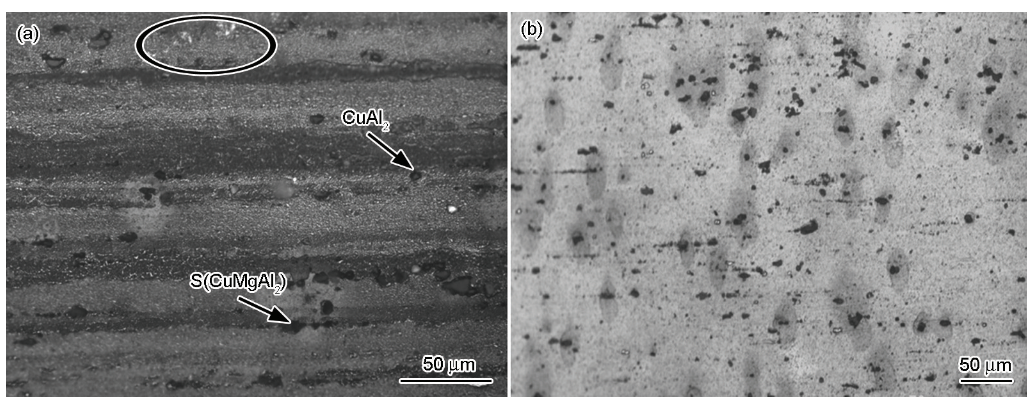


图1 刀闸杆腐刻后的金相形貌

Fig.1 Metallurgical morphologies of stick matrix after decay carve: (a) lengthways, (b) transverse

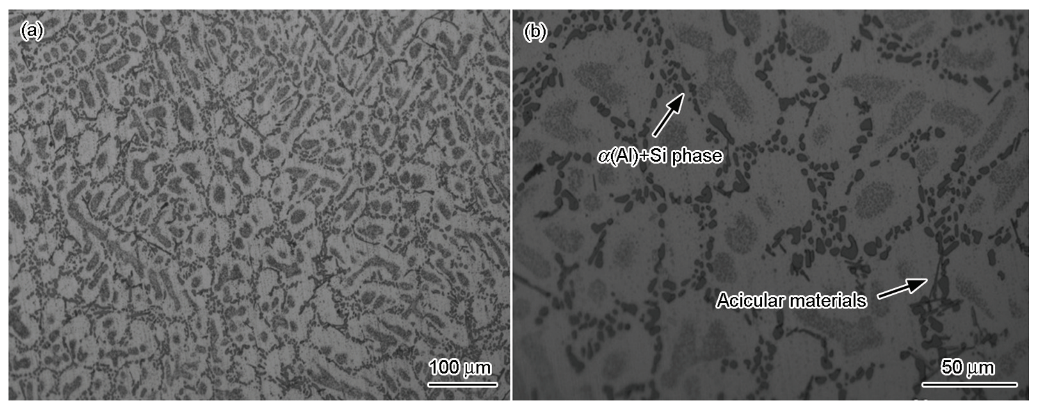


图2 刀闸底座腐刻后的金相形貌

Fig.2 Metallurgical morphologies of the base matrix after decay carve: (a) surface morphology, (b) magnified image of Fig.2a

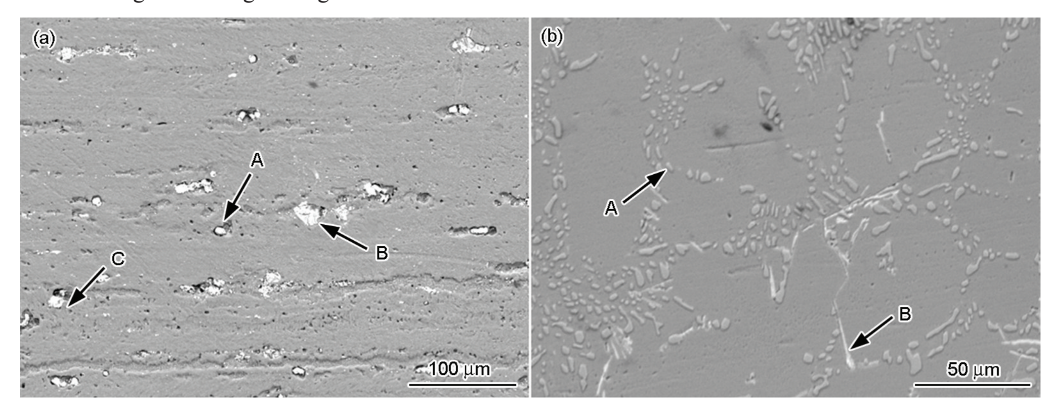


图3 铝合金刀闸不同位置处腐刻后的表面形貌

Fig.3 SEM morphologies of the different regions in aluminum alloy switch after decay carve: (a) stick region (lengthways), (b) base region

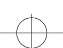


表2 铝合金刀闸不同位置处EDS能谱分析

Table 2 EDS analysis of different regions in aluminum alloy switch

Material	Region	Al	Cu	O	Si	Fe	Mn	Mg
Switch stick	A	8.8	61.3	29.9	---	---	---	---
	B	49.4	23.3	---	---	---	---	26.3
	C	65.0	15.1	---	5.5	8.2	6.2	---
Switch base	A	48.3	---	---	51.7	---	---	---
	B	79.4	---	---	11.8	8.8	---	---

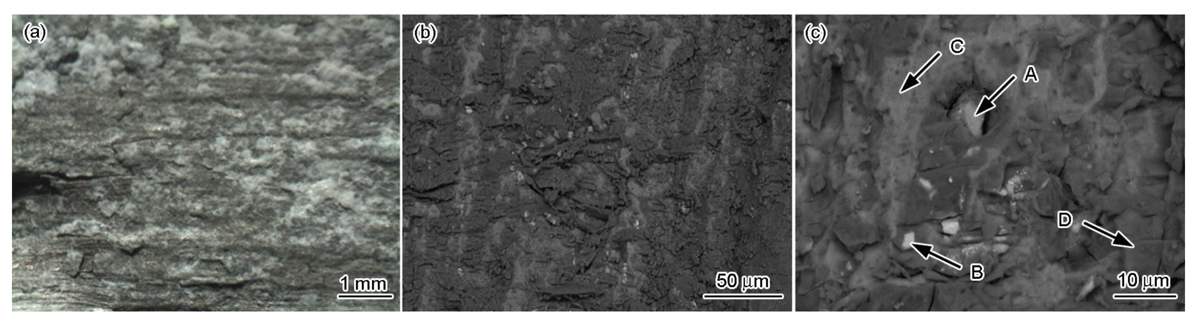


图4 铝合金刀闸杆的微观形貌

Fig.4 Macro and micro morphologies of the aluminum alloy stick: (a) PM morphology, (b) SEM morphology, (c) magnified image of Fig.4b

表3 铝合金刀闸杆不同位置处的EDS能谱分析

Table 3 EDS analysis of different regions in aluminum alloy stick

Region	Al	O	Cu	Fe	Mn
A	45.7	36.7	7.3	7.2	3.1
B	38.4	24.7	36.9	---	---
C	21.9	78.1	---	---	---
D	53.6	46.4	---	---	---

量颗粒。根据表3的EDS能谱分析结果，A、B区域的颗粒分别由Al，Cu，Fe，Mn，O和Al，Cu，O组成，二者均为基体材料中的析出相残余。刀闸杆的腐蚀产物对基体没有任何保护作用，反而由于吸附水分和污染物对腐蚀发展有促进作用[9]。背反射模式下高亮的C区域及较暗的D区域均由Al和O组成，暗区域可能含有更多的低价元素，例如H，这说明富含Al的腐蚀产物除了含有铝氧化物外，还可能含有Al的氢氧化物。

选取刀闸底座的白色腐蚀区域作为分析对象。体视显微镜下 (图5a)，材料表面覆盖有较厚的腐蚀产物，部分位置呈白色，部分位置呈深灰色。分别选取上述两个位置采用SEM观察 (图5b，c)，其中产物呈白色位置处主要表现为干枯的河床状，说明膜层较为疏松，有较大裂纹，该特点更有利于 (表4) 腐蚀介质的渗入，加速腐蚀的进行。经过EDS能谱分析其疏松状成分主要由Al，O和S组成，应为铝的氧化物，并伴有一定量含S的化合物，说明该地区附近存在S的污染源，对铝合金刀闸腐蚀影响较大。图5c中样品表面展现出较为致密的部分含Sn较多，也说明该铝合金表面采用了镀锡处理工艺。产物中Cl的存在更表明在“高盐”的海岛条件下，Cl^-也是加速合金腐蚀的重要影响因素[10]。XRD分析结果显示(图6)，白色腐蚀产物主要为$Al(OH)_3$和$Al_2O_3(H_2O)$。

综合以上结果可以总结出：在“高温，高湿，高盐”以及严重S污染的条件下，该铝合金表面的镀锡层优先腐蚀溶解，铝基体暴露出来，然而Al及铝合金可以在自然条件下生成具有防护能力的钝化膜，继续起到腐蚀防护的作用。从宏观形貌中也可得出，虽然刀闸底座表面存在一定腐蚀产物，但并没有失效。

3.3 讨论

GW23B-126D型号户外隔离刀闸的杆及底座部位基体材料不同，腐蚀状态也有所差异。从腐蚀状态的宏观角度分析，刀闸杆发生严重的剥落腐蚀已经失效；刀闸底座部位镀锡层部分溶解脱落，不同位置腐蚀状态有所区别，但腐蚀并不严重，并没有失去使用功能。腐蚀产物中含有Cl、S等具有加速腐蚀能力的元素，则证明除了大气中氯化钠含量较高外，附近的化工污染也是导致刀闸腐蚀的重要因素。从金相组织的角度分析，刀闸杆中铝合金为挤压态的

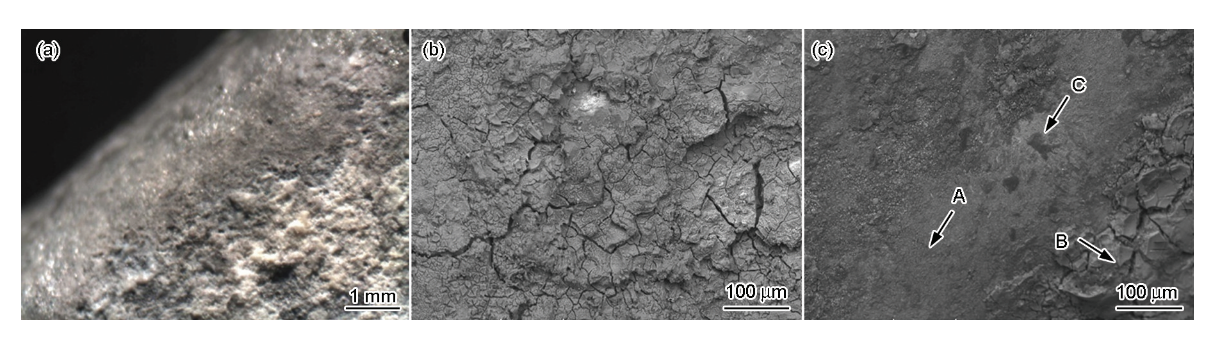


图5 刀闸底座 (白色腐蚀产物区域) 的微观腐蚀形貌

Fig.5 Macro and micro morphologies of the switch base (white product region): (a) PM morphology, (b) SEM morphologies at loose position, (c) compact position

表4 刀闸底座 (白色腐蚀产物区域) 的EDS能谱分析

Table 4 EDS analysis of the switch base (white product region)

Region	Al	Sn	O	S	Cl	Mg
A	34.0	18.6	41.5	1.1	---	4.8
B	27.0	---	63.4	4.4	1.8	1.2
C	29.9	44.6	20.5	1.2	1.2	2.6

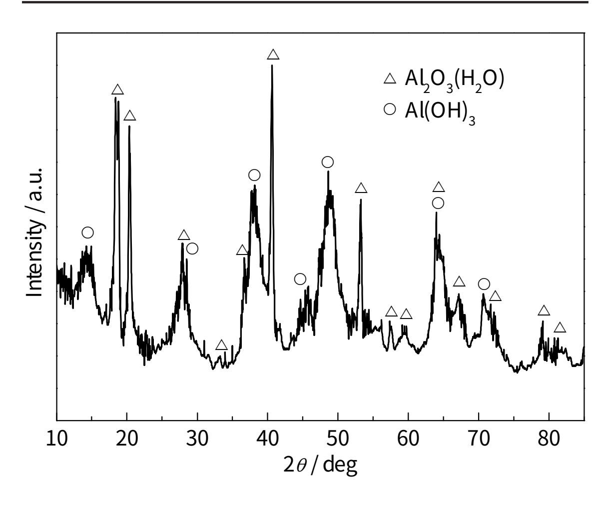


图6 刀闸底座腐蚀产物的XRD谱

Fig.6 XRD spectrum of corrosion product region in switch base

LY12合金，经过Kellor试剂腐刻后金相组织主要由$CuAl_2$和$S(CuMgAl_2)$强化相以及少量的$(FeMnSi)Al_6$相组成。由于含Cu强化相的析出，使晶界形成了贫铜区，晶界贫铜区膜的破裂电位低于晶内的破裂电位，优先产生蚀孔[11,12]。随着蚀孔的扩展，在晶界形成连续的阳极溶解通道，造成晶间腐蚀。同时在较高倍数光学显微镜下可以观测到典型的铝合金金相缺陷光亮晶粒。这种由合金元素逆偏析引起的缺陷对铝合金制品的力学性能存在一定的影响，光亮晶粒组织能剧烈的降低合金加工制品的抗拉强度和屈服强度[8]。由于该牌号合金加工的成型特点而具有沿挤压方向变形，与合金表面接近于平行的扁平晶粒结构，故晶间腐蚀是在这种有高度方向性的组织中发展的。腐蚀发展到一定程度，由于不溶性的腐蚀产物的体积大于所消耗金属的体积从而产生“楔入效应[13,14]”，撑开了上表面尚未腐蚀的金属层，同时使晶界受到张力的作用，加速了裂纹的萌生与扩展，造成了金属表层的开裂与剥落。剥蚀是晶间腐蚀与应力协同作用下的一种腐蚀形态[15]。从宏观腐蚀形貌中也可以发现，剥蚀现象主要发生在刀闸杆的中间及两端螺栓固定处外应力较集中的位置，由于外应力与“楔入效应”所产生的内应力共同作用使得该位置成为剥蚀现象最敏感区域。有关研究指出，较低的pH值以及较高浓度的Cl^-含量的环境是合金发生晶间腐蚀的必要条件[16,17]。综上所述，挤压态LY12材料中$CuAl_2$强化相的析出、基体中缺陷的存在以及环境中Cl、S因素的影响都促进了铝合金刀闸杆发生剥蚀[18]。因此，在海南地区刀闸材料的选用上，不建议使用挤压态的LY12型铝合金。

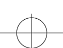
4 结论

(1) 刀闸杆发生剥落腐蚀与其化学成分、金相和组织结构密切相关。刀闸杆为Al-Cu系合金，基相中有大量$S(CuMgAl_2)$和$\theta(CuAl_2)$相，易引起电偶腐蚀，挤压加工后，沿着挤压方向成行排列，平行于表面层状分布，形成活性阳极通道，为剥蚀发生提供了条件。

(2) 在海南高温、高湿、高盐气候条件下，挤压态的Al-Cu系合金，包括2xxx系和7xxx系合金，不建议在刀闸设备上使用。

(3) GW23B-126D型号户外隔离刀闸铝合金表面的镀锡层优先腐蚀脱落，铝基体暴露出来，然而铝及铝合金可以在自然条件下生成具有防护能力的钝化膜，继续起到腐蚀防护的作用。

(4) 海洋环境及附近的化工污染导致该地区电站周围受Cl、S污染较重。这两种因素对铝合金腐蚀有重要影响，加速铝合金刀闸部件腐蚀失效。



参考文献

[1] 张学众, 李晓方, 张宏基等. 浅议变电站室外GIS的管理与维护-GIS设备的缺陷与对策 [J]. 河南电力, 2007, 2: 42

[2] 刘涛, 王贵山, 黄健全等. 500kV断路器合闸回路故障引起的保护误动事故分析 [J]. 技术应用, 2014, 42(6): 77

[3] 张晓云, 孙志华, 刘明辉等. 环境对高强度铝合金应力腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(6): 354

[4] 王彬彬, 王振尧, 曹公望等. 受力的LY12和LC4铝合金在中国西部盐湖大气环境中的腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(3): 287

[5] Vargel C. Corrosion of Aluminum [M]. Paris: Dunod, 2004: 235

[6] Robinson M J, Jackson N C. The influence of grain structure and intergranular corrosion rate on exfoliation and stress corrosion cracking of high strength Al-Cu-Mg [J]. Corros. Sci., 1998, 41: 1013

[7] 苏景新, 张昭, 曹发和等. 铝合金的晶间腐蚀与剥蚀 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(3): 187

[8] 李学朝. 铝合金材料组织与金相图谱 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 161

[9] 孙忠志, 王瑞阳, 于美等. 晶粒度对LY12铝合金应力腐蚀断裂行为的影响 [J]. 中国材料进展, 2013, 32(3): 179

[10] 李学朝. 铝合金材料组织与金相图谱 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 103

[11] 李荻, 左尚志, 郭宝兰. LY12铝合金剥蚀行为的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(3): 203

[12] 李劲风, 张昭, 郑子樵等. 拉应力对7075铝合金的剥蚀及其电化学阻抗谱的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(2): 79

[13] 李劲风, 郑子樵, 张昭等. 铝合金剥蚀过程的电化学阻抗谱分析 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(1): 48

[14] 李劲风, 曹发和, 张昭等. 铝合金剥蚀敏感性及其定量研究方法 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(1): 55

[15] Viejo F, Coy A E, Carcia F J, et al. Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminum alloy after excimer laser surface melting [J]. Corros. Sci., 2010, 52: 2179

[16] 甘株, 王云. 微观结构对LY12铝合金剥蚀行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 208

[17] Prosek T, Lversen A, Taxen C, et al. Low-temperature stress corrosion cracking of stainless steels on the atmosphere in the presence of chloride deposits [J]. Corrosion, 2009, 65: 105

[18] 孙霜青, 郑弃非, 李德富. 高强铝合金在大气环境中剥蚀和腐蚀失重的腐蚀因素灰色关联分析 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(3): 144

